

ИНДУЦИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ОХЛАЖДЕНИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕСТРОЙКИ В КРИСТАЛЛАХ ПРУСТИТА

Н.С.Афоникова, С.С.Хасанов, И.М.Шмытько

На основании изучения кинетических характеристик фазовых превращений в прустите установлено, что процесс охлаждения в отличие от обычного затормаживающего действия стимулирует в этом веществе структурные перестройки, приводя к повышению температур фазовых переходов.

Ранее сообщалось, что прустит (Ag_3AsS_3) испытывает три фазовых перехода: в несоизмеримую модулированную структуру при 60 К, в соизмеримую модулированную при 50 К и сегнетоэлектрическую фазу при 28 – 30 К¹⁻³. При этом было обнаружено, что сегнетоэлек-

трический фазовый переход обладает рядом кинетических особенностей, проявляющихся, в частности, в инверсии петли температурного гистерезиса, регистрируемой в режиме непрерывного изменения температуры⁴.

Обычно охлаждение сопровождается задержкой структурных процессов. В настоящей статье представлены экспериментальные результаты, показывающие, что в прустите процесс охлаждения проявляет свойства инициирующего внешнего воздействия, приводящего к повышению температур фазовых переходов.

В эксперименте регистрировались температурные интервалы фазовых состояний прустита для разных скоростей охлаждения кристалла и исследовались процессы структурной релаксации из индуцированных охлаждением при более высоких температурах фазовых состояний в равновесные. Температурные интервалы фаз определялись рентгенографически по изменению дифрагированной интенсивности сверхструктурного рефлекса, принадлежащего несоизмеримой фазе. Процессы структурной релаксации регистрировались по изменению при постоянной температуре интенсивности сверхструктурного рефлекса от времени выдержки.

Исследовались образцы натурального скола, имеющие размеры $2 \times 2 \times 0,02$ мм. Диаметр измерительной части термопары, располагаемой рядом с образцом, не превышал 1 мм.

Эксперименты выполнялись в следующей последовательности: термостатируемый объем криостата с исследуемым образцом нагревался до некоторой температуры выше 60 К, выдерживался для установления теплового равновесия, а затем охлаждался продувом через него паров газообразного гелия, служившего хладагентом. Скорость изменения температуры регулировалась скоростью потока хладагента. Для наблюдения процессов структурной релаксации в криостате имелась возможность остановки температуры в заданной точке с последующей термостабилизацией не хуже $\pm 0,1$ К.

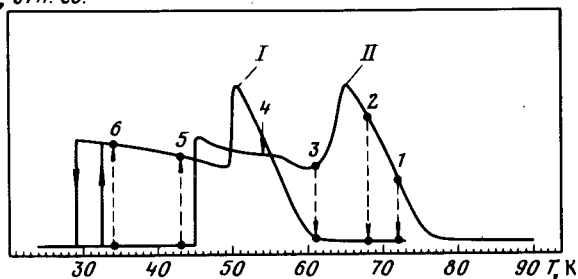
На рис. 1 представлены экспериментальные зависимости дифрагированной интенсивности сверхструктурного рефлекса от температуры термостатируемого объема для двух скоростей охлаждения кристалла. Кривая I соответствует случаю очень медленного изменения температуры ($\partial T/\partial t \approx 0$) и показывает температурные интервалы равновесных фаз прустита в области 25 – 90 К. Кривая II соответствует скорости охлаждения $\partial T/\partial t = 6,8$ К/мин. На этих кривых температурная область перехода из несоизмеримой фазы в соизмеримую отображается скачкообразным понижением интенсивности, обусловленным смещением в процессе превращения сверхструктурного рефлекса из точного брэгговского положения. Граничные температуры высокотемпературной и сегнетоэлектрической фаз, разделенных интервалом модулированных структур, определяются по снижению дифрагированной интенсивности до уровня фона из-за отсутствия в этих фазах сверхструктурного рефлекса. Сравнение кривых I и II наглядно показывает, что охлаждение повышает температуры всех трех фазовых переходов прустита. Было установлено, что сдвиг температуры переходов от равновесных значений тем больше, чем больше скорость охлаждения¹⁾.

Полученные в результате охлаждения кристалла структурные состояния, отображенные на кривой II, являются метастабильными и в процессе выдержки при заданной температуре переходят в равновесные состояния, соответствующие кривой I. На рис. 2 представлены временные зависимости дифрагированной интенсивности сверхструктурного рефлекса, отображающие процессы структурной релаксации при этих переходах. Температуры, при которых наблюдались процессы релаксации, отмечены на рис. 1 стрелками. Зависимости 1 – 2 соответствуют обратному превращению из индуцированной охлаждением несоизмеримой фазы в равновесную высокотемпературную. Обращает на себя внимание плавный характер процесса и увеличение времени релаксации для более низкой температуры термостабилизации. Зависимости 3 – 4 соответствуют обратному переходу из индуцированной охлаждением модулиро-

1) Контрольные эксперименты показали, что наблюдаемые эффекты не вызваны ни электрическими полями, ни механическими напряжениями, ни изменением дефектного состава кристалла в процессе охлаждения, ни погрешностями в измерении температуры.

ванной фазы в равновесную высокотемпературную для точки 3 и равновесную несоизмеримую для точки 4. Следует отметить, что для этих процессов в характере изменения интенсивности нет соответствия прямому переходу, в частности, интенсивность не проходит пиковые значения. Кроме того, обратный переход из соизмеримой в несоизмеримую фазу, как и прямой переход, сопровождается понижением интенсивности, что говорит о дальнейшем смещении сверхструктурного рефлекса от брэгговского положения и указывает на необратимый характер кристаллографического маршрута этого превращения. Зависимости 5 – 6 описывают процессы обратного перехода из индуцированной сегнетоэлектрической фазы в соизмеримую модулированную. Здесь также наблюдается увеличение времени релаксации при понижении температуры термостабилизации. Отличие от описанных выше процессов заключается в скачкообразном появлении новой фазы, отображающем кооперативность сегнетоэлектрических превращений.

J , отн. ед.



J , отн. ед.

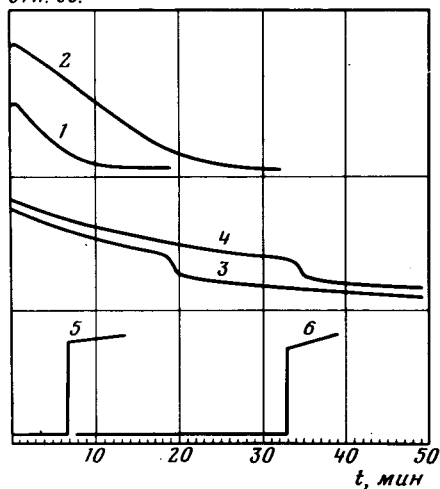


Рис. 1. Зависимость дифрагированной интенсивности сверхструктурного рефлекса от температуры для разных скоростей охлаждения: I – $\partial T/\partial t \approx 0$; II – $\partial T/\partial t = 6,8$ К/мин

Рис. 2. Изменения интенсивности сверхструктурного рефлекса, полученные в режиме термостабилизации при температурах: 1 – 72 К; 2 – 68 К; 3 – 61 К; 4 – 54 К; 5 – 43 К; 6 – 34 К

Замедленность процессов структурной релаксации и значительное увеличение времени релаксации при понижении температуры термостабилизации указывает на то, что фазовые переходы в прустите являются переходами типа упорядочения. В этом отношении индуцирующее действие охлаждения заключается в стимулировании процессов переупорядочения в низкотемпературные фазы при более высоких температурах, что фактически равнозначно переохлаждению упорядочивающихся ионов относительно решетки кристалла.

Литература

1. Абдикамалов Б.А., Иванов В.И., Шехтман В.Ш., Шмыгко И.М. ФТТ, 1978, 20, 2963.
2. Хасанов С.С., Шехтман В.Ш., Шмыгко И.М. ФТТ, 1984, 26, 935.
3. Khasanov S.S., Shekhtman V.Sh., Shmyt'ko I.M. Acta Cryst., 1984, A40, Supplement, 139.
4. Шмыгко И.М., Шехтман В.Ш., Иванов В.И., Хасанов С.С. Письма в ЖЭТФ, 1979, 29, 425.